

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-70558

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int. Cl.[°]

C09K 5/00

識別記号

F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求

有

請求項の数 4

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 6-98691

(22) 出願日 平成6年(1994)5月12日

(31) 優先権主張番号 特願平 5-164715

(32) 優先日 平 5 (1993) 7月2日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 591125289

日本ケミカル工業株式会社

静岡県清水市吉川813

(72) 発明者 中谷 美孝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 谷川 正峰

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷却液組成物

(57) 【要約】

【目的】 グリコール類と防錆剤とを含む冷却液組成物において、防錆剤の添加量を少量とするとともにアルミニウム系金属の腐食を効果的に防止する。

【構成】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも1種の防錆剤とを含み、さらにカルシウム化合物を金属元素濃度として0.00005 ~ 0.02重量%含む冷却液組成物。カルシウム化合物の少量の添加により防錆性が格段に向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも 1 種の防錆剤とを含み、さらにカルシウム化合物を金属元素濃度として 0.00005 ～ 0.02 重量% 含むことを特徴とする冷却液組成物。

【請求項 2】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも 1 種の防錆剤とを含み、さらにカルシウム化合物とマグネシウム化合物をそれぞれ金属元素濃度として 0.00005 ～ 0.02 重量% 含むことを特徴とする冷却液組成物。

【請求項 3】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも 1 種の防錆剤と、金属元素濃度として 0.00005 ～ 0.02 重量% のカルシウム化合物と、ポリリン酸及びカルボン酸の少なくとも一方と、を含むことを特徴とする冷却液組成物。

【請求項 4】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも 1 種の防錆剤と、金属元素濃度として 0.00005 ～ 0.02 重量% のカルシウム化合物と、金属元素濃度として 0.00005 ～ 0.02 重量% のマグネシウム化合物と、ポリリン酸及びカルボン酸の少なくとも一方と、を含むことを特徴とする冷却液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車などの内燃機関の冷却水中に混合され、冷却水の凍結を防止する冷却液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車エンジンの冷却水には、アルコール類やグリコール類などの融点降下剤を主成分とする冷却液が添加され、冬季の凍結が防止されている。ところがアルコール類やグリコール類には防錆作用が全くないばかりか、高温で循環中に酸素と接触することにより酸化され、生成した酸化物が冷却水流路を構成する金属の腐食を促進するという不具合がある。

【0003】 そこで冷却液には一般に、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、トリルトリアゾール、

トリエタノールアミン塩などから選ばれる防錆剤が添加され、冷却水に所定量混合された使用時における金属の腐食が防止されている。

【0004】 ところが省資源・省エネルギーの目的でアルミニウム部品が多用されるに伴い、従来の冷却液ではアルミニウム系金属に対する防食性が不十分であることが明らかとなった。例えばホウ酸塩は鑄鉄材質に対しては優れた防食性を有するが、アルミニウム系金属材料に対しては効果が無い。

【0005】 またトリエタノールアミンのリン酸塩は、鉄系金属とアルミニウム系金属の両方に対して防食性を有している。しかし亜硝酸塩との共存により反応してニトロソアミンを生成し、防食性の耐久性に問題がある。またケイ酸塩もアルミニウム系金属に対する防食性を有しているが、長時間の貯蔵又は使用中にゲル化分離して防食性が低下するという問題がある。

【0006】 そこで特開平 1-306492 号公報には、アミン類やケイ酸塩の代わりにマグネシウム化合物やメルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩などを防錆剤として用い、さらに pH を 6.5 ～ 9.0 の範囲とした不凍液が開示されている。この不凍液によれば、アルミニウム系金属に対する十分な防食性を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記公報に記載された不凍液では、マグネシウム化合物の添加量が 0.001 ～ 0.08 重量% 程度と多く、その分他の防錆剤の添加量が制約されたりコストも高いという問題がある。また、エンジンの高出力化に伴い、エンジンによっては金属の表面温度が非常に高くなるものがある。このようなエンジンの冷却水の場合は、マグネシウム化合物などの添加量が多くなると、エンジンヘッド上へのスケール状堆積物量の増大をまねき、エンジン放熱性の低下を引き起こす可能性がある。

【0008】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、マグネシウム化合物などの防錆剤の添加量を少量としても高い防錆性を確保することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の冷却液組成物は、アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも 1 種の防錆剤とを含み、さらにカルシウム化合物を金属元素濃度として 0.00005 ～ 0.02 重量% 含むことを特徴とする。

【0010】 また、さらに望ましい本発明の冷却液組成物は、アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾー

ル類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも1種の防錆剤とを含み、さらにカルシウム化合物とマグネシウム化合物をそれぞれ金属元素濃度として0.00005 ~ 0.02重量%含むことを特徴とする。

【0011】融点降下剤であるアルコール類及びグリコール類としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、モノエチレングリコール、プロピレングリコールなどを単独で、或いは2種以上混合して用いることができる。カルシウム化合物及びマグネシウム化合物としては、それぞれ酸化物、水酸化物、過マンガン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、ヨウ化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、チタン酸塩、タングステン酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、リン酸第二水素塩、蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、ラウリン酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、グルタミン酸塩、乳酸塩、コハク酸塩、リンゴ酸塩、酒石酸塩、マレイン酸塩、クエン酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、セバシン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、サリチル酸塩、マンデル酸塩などを用いることができる。

【0012】カルシウム化合物は、冷却液原液中に金属元素濃度として0.00005 ~ 0.02重量%含まれている。この量が0.00005 重量%より少なくなると防錆性が急に低下し、0.02重量%を越えて添加しても効果が飽和し他の成分の添加量が制限されるため好ましくない。特に望ましくは0.0002~0.01重量%の範囲である。カルシウム化合物とマグネシウム化合物を併用する場合は、それぞれの添加量が金属元素濃度として0.00005 ~ 0.02重量%とされる。なお、併用の場合におけるカルシウム化合物とマグネシウム化合物の混合割合は、金属元素重量比でカルシウム化合物/マグネシウム化合物=1/2が望ましい。

【0013】ところで、カルシウム化合物やマグネシウム化合物は、過度の添加により製品コストの上昇を招くとともにスケール状の堆積物を形成する恐れがある。そこで本発明の冷却液組成物では、さらにポリリン酸及びカルボン酸の少なくとも一方を含むことが望ましい。これによりカルシウム化合物やマグネシウム化合物の添加量を低減しても同等の防錆性能が得られる。

【0014】ポリリン酸としては、ピロリン酸、トリポリリン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、フィチン酸などが例示される。またカルボン酸としては、オリゴマーあるいはポリマー状態のカルボン酸が望ましく、ポリアクリル酸、オリゴマレイン酸、マレイン酸/アクリル酸コポリマーなどが例示される。

【0015】ポリリン酸及びカルボン酸の添加量は、どちらか一方又は両者の合計で、0.005 ~ 0.5 重量%の範囲が好ましい。添加量が0.005 重量%より少ないと効果が得られず、0.5 重量%より多くなっても効果が飽和し

他の防錆剤の添加量がその分少なくなるため好ましくない。

【0016】

【作用】本発明の冷却液組成物は、冷却水中に通常20 ~ 60体積%混合されて使用される。ここで本発明の冷却液組成物では、カルシウム化合物又はマグネシウム化合物を所定範囲で含むため、理由は不明であるが防錆性が向上する。そして従来のマグネシウム化合物を含むものと比較すると、本発明ではカルシウム化合物又はマグネシウム化合物の添加量は従来より少量で同等の防錆性能が得られ、同量とすれば防錆性能は一段と向上する。

【0017】そしてカルシウム化合物とマグネシウム化合物を併用すれば、さらに少量の添加量で従来と同等の防錆性能を得ることができ、同量とすれば防錆性能は格段に向上する。さらに、カルシウム化合物とマグネシウム化合物の少なくとも一方と、ポリリン酸及びカルボン酸の少なくとも一方とを含む構成とすれば、カルシウム化合物とマグネシウム化合物の添加量を少量としても同等の防錆性を維持できる。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例により具体的に説明する。なお、以下にいう%は特にことわらない限り重量%を意味する。

<第1シリーズの実施例>

(実施例1) 表1にも示すように、モノエチレングリコール90.0%, 水1.9859%, 硝酸ナトリウム0.4%, モリブデン酸ナトリウム0.5%, ベンゾトリアゾール0.4%, 安息香酸ナトリウム5.0%, メルカプトベンゾチアゾール0.2%, オルトリン酸0.8%, 水酸化カリウム0.7%及び硝酸カルシウム4水和物0.0141% (金属カルシウム濃度として0.0024%)を混合し、実施例1の冷却液組成物とした。

【0019】この冷却液組成物について、ASTM D4340-84(Corrosion of Cast Aluminium Alloys in Engine Coolants Under Heat-Rejecting Conditions) (アルミニウム合金伝熱面腐食試験)に基づく腐食試験を行い、腐食量測定と外観判定の結果を表1に示す。また試験前と試験後の冷却水のpHを測定し、併せて表1に示す。なお試験条件は、下記のとおりである。

【0020】冷却液濃度 : 25体積%

試験片	:	アルミニウム合金鋳物(AC-2A)
試験片温度	:	135℃
液量	:	500ml
試験時間	:	168Hr
試験液中のCl ⁻ 量	:	100ppm
加圧圧力	:	193kPa

(実施例2) 硝酸カルシウム4水和物の量を0.0212% (金属カルシウム濃度として0.0036%)としたこと以外は実施例1と同様である。同様に試験を行い、結果を表1に示す。

(実施例 3) 硝酸カルシウム 4 水和物の代わりに硫酸カルシウム 2 水和物を 0.052% (金属カルシウム濃度として 0.0012%) 用いたこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(実施例 4) 硝酸カルシウム 4 水和物の代わりに硫酸カルシウム 2 水和物を 0.0303% (金属カルシウム濃度として 0.0072%) 用いたこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(実施例 5) 硝酸カルシウム 4 水和物を 0.0012% (金属カルシウム濃度として 0.0002%) 用い、硝酸マグネシウム 6 水和物を 0.0042% (金属マグネシウム濃度として 0.0004%) 用いたこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(実施例 6) 硝酸カルシウム 4 水和物を 0.0035% (金属カルシウム濃度として 0.0006%) 用い、硝酸マグネシウム 6 水和物を 0.0127% (金属マグネシウム濃度として 0.0012%) 用いたこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(実施例 7) 硝酸カルシウム 4 水和物を 0.0071% (金属カルシウム濃度として 0.0012%) 用い、硝酸マグネシウム 6 水和物を 0.0253% (金属マグネシウム濃度として 0.0024%) 用いたこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(実施例 8) 表 1 にも示すように、モノエチレングリコール 95.0%, 水 2.7176%, 硝酸カルシウム 4 水和物 0.0071% (金属カルシウム濃度として 0.0012%), 硝酸マグネシウム 6 水和物 0.0253% (金属マグネシウム濃度として 0.0024%), 硝酸ナトリウム 0.25%, トリルトリアゾール 0.1%, オルトリン酸 0.6%, 水酸化カリウム 0.65%, ケイ酸ナトリウム 0.35% 及びテトラホウ酸ナトリウム 0.3% を混合し、実施例 8 の冷却液組成物とした。そして実

施例 1 と同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(実施例 9) 表 1 にも示すように、モノエチレングリコール 90.0%, 水 2.9676%, 硝酸カルシウム 4 水和物 0.0071% (金属カルシウム濃度として 0.0012%), 硝酸マグネシウム 6 水和物 0.0253% (金属マグネシウム濃度として 0.0024%), 硝酸ナトリウム 0.25%, ベンゾトリアゾール 0.1%, 水酸化ナトリウム 1.3%, ケイ酸ナトリウム 0.15%, テトラホウ酸ナトリウム 1.2%, セバチン酸 1.5% 及びオクチル酸 2.5% を混合し、実施例 9 の冷却液組成物とした。そして実施例 1 と同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(比較例 1) カルシウム化合物及びマグネシウム化合物を含まないこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(比較例 2) カルシウム化合物及びマグネシウム化合物を含まないこと以外は実施例 8 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(比較例 3) カルシウム化合物及びマグネシウム化合物を含まないこと以外は実施例 9 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(比較例 4) カルシウム化合物の代わりに硝酸マグネシウム 6 水和物を 0.0253% (金属マグネシウム濃度として 0.0024%) 用いたこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

(比較例 5) カルシウム化合物の代わりに硝酸マグネシウム 6 水和物を 0.0759% (金属マグネシウム濃度として 0.0072%) 用いたこと以外は実施例 1 と同様である。同様に試験を行い、結果を表 1 に示す。

【0021】

【表 1】

	比較例				実施例									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫酸カルシウム 2水和物 (加シカル元素として)	—	—	—	—	—	—	—	0.0052 0.0012	0.0303 0.0072	—	—	—	—	—
硝酸カルシウム 4水和物 (加シカル元素として)	—	—	—	—	—	0.0141 0.0024	0.0212 0.0036	—	—	0.0012 0.0002	0.0035 0.0006	0.0071 0.0012	0.0071 0.0012	0.0071 0.0012
硝酸カルシウム 6水和物 (加シカル元素として)	—	—	—	0.0253 0.0024	0.0759 0.0072	—	—	—	—	0.0042 0.0004	0.0127 0.0012	0.0253 0.0024	0.0253 0.0024	0.0253 0.0024
硝酸ナトリウム	0.4	0.25	0.25	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.25	0.25
セリウム酸ナトリウム	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—
ベリリウム酸ナトリウム	0.4	—	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	—	0.1
トリウム酸ナトリウム	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—
安息香酸ナトリウム	5.0	—	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—
知ガトベリリウム	0.2	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—
オルトリン酸	0.8	0.6	—	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	—
水酸化カルシウム	0.7	0.65	—	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.65	—
水酸化ナトリウム	—	—	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3
ケイ酸ナトリウム	—	0.35	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.35	0.15
シリカ酸ナトリウム	—	0.3	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	1.2
セバチン酸	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
オクタチル酸	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5
水	2.0	2.75	3.0	1.9747	1.9241	1.9859	1.9788	1.9948	1.9607	1.9946	1.9838	1.9676	2.7176	2.9676
モリエール	90.0	95.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	95.0	90.0
腐食量 (mg/cm ²)	0.92	21.73	6.37	0.47	0.07	0.19	0.18	0.23	0.17	0.45	0	0	0.06	0
外観	黒変	黒変	黒変	黒変	僅変色	僅変色	僅変色	僅変色	僅変色	僅変色	僅変色	僅変色	僅変色	僅変色
試験前 pH	7.3	10.9	8.4	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	10.9	8.4
試験後 pH	7.3	10.6	8.5	7.3	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.3	10.0	8.5

【0022】(評価)比較例4～5と実施例1～4を比較すると、カルシウム化合物の方が少量の添加で腐食量が大きく低減し、マグネシウム化合物に比べて効果が大きいことが明らかである。またカルシウム化合物は、硝酸塩よりも硫酸塩の方が効果が大きいこともわかる。そして実施例の冷却液を用いた場合には、試験片の外観変化もほとんどない。

【0023】さらに実施例5～7とも比較すると、カル

シウム化合物とマグネシウム化合物とを併用することにより、その合計添加量がさらに少量でも腐食量は極めて少なく、高い耐食性を示していることが明らかである。そして併用の効果は、他の組成例である比較例2と実施例8の比較、及び比較例3と実施例9の比較からも明らかである。

【0024】さらに、試験前後のpHの変化はほとんどないことから、実施例及び比較例の冷却液には無駄な反

応が生じていないと判断され、長期の使用に耐え得ることがわかる。

<第2シリーズの実施例>

(実施例10) 表2にも示すように、モノエチレングリコール90.0%、水1.9476%、硝酸ナトリウム0.4%、モリブデン酸ナトリウム0.5%、ベンゾトリアゾール0.4%、安息香酸ナトリウム5.0%、メルカプトベンゾチアゾール0.2%、オルトリン酸0.8%、水酸化カリウム0.7%、硝酸カルシウム4水和物0.0071% (金属カルシウム濃度として0.0012%)、硝酸マグネシウム6水和物0.0253% (金属マグネシウム濃度として0.0024%) 及び1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸0.02%を混合し、実施例10の冷却液組成物とした。

【0025】この冷却液組成物について、ASTM D4340-84(Corrosion of Cast Aluminium Alloys in Engine Coolants Under Heat-Rejecting Conditions) (アルミニウム合金伝熱面腐食試験) に基づく腐食試験を行い、腐食量測定と外観判定の結果を表2に示す。

冷却液濃度 : 25体積%

試験片 : アルミニウム合金鋳物(AC-2 A)

試験片温度 : 135℃又は170℃

液量 : 500ml

試験時間 : 168Hr

試験液中の Cl^- 量 : 100ppm

加圧圧力 : 193kPa

なおASTM試験法では、温度条件は135℃のみであるが、

より過酷な試験を行うために170℃の温度条件でも同じ試験を行った。また、この冷却液組成物を30体積%含む水溶液のpHは7.3であった。

(実施例11) 硝酸カルシウム4水和物を0.0213% (金属カルシウム濃度として0.0036%) 用い、マグネシウム化合物を用いなかったこと以外は実施例10と同様である。同様に試験を行い、結果を表2に示す。なお、この冷却液組成物を30体積%含む水溶液のpHは7.3であった。

(実施例12) 硝酸マグネシウム6水和物を0.0759% (金属マグネシウム濃度として0.0072%) 用い、カルシウム化合物を用いなかったこと以外は実施例10と同様である。同様に試験を行い、結果を表2に示す。なお、この冷却液組成物を30体積%含む水溶液のpHは7.3であった。

(実施例13) 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸を用いず、硝酸カルシウム4水和物0.0213%

(金属カルシウム濃度として0.0036%) と硝酸マグネシウム6水和物を0.0759% (金属マグネシウム濃度として0.0072%) 用いたこと以外は実施例10と同様である。同様に試験を行い、結果を表2に示す。なお、この冷却液組成物を30体積%含む水溶液のpHは7.3であった。

(比較例6) カルシウム化合物とマグネシウム化合物を用いなかったこと以外は実施例10と同様である。同様に試験を行い、結果を表2に示す。なお、この冷却液組成物を30体積%含む水溶液のpHは7.3であった。

【0026】

【表2】

	比較例 1	比較例 6	実施例 2	比較例 5	実施例 7	実施例 13	実施例 10	実施例 11	実施例 12
1-ヒドロキシエチレン-1,1-ビスホスホン酸	—	0.02	—	—	—	—	0.02	0.02	0.02
硝酸カルシウム 4水和物 (カルシウム元素として)	—	—	0.0213 (0.0036)	—	0.0071 (0.0012)	0.0213 (0.0036)	0.0071 (0.0012)	0.0213 (0.0036)	—
硝酸マグネシウム 6水和物 (マグネシウム元素として)	—	—	—	0.0759 (0.0072)	0.0253 (0.0024)	0.0759 (0.0072)	0.0253 (0.0024)	—	0.0759 (0.0072)
硝酸ナトリウム	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ポリリン酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ベンゾトリアール	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
安息香酸ナトリウム	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
カルバトベンゾトリアール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
オルトリン酸	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水酸化カルシウム	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
水	2.0	1.98	1.9787	1.9241	1.9676	1.9028	1.9476	1.9587	1.9041
モレチンアルコール	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
135 腐食量 (ng/cm ²)	0.92	0	0.18	0.07	0	0	0	0	0
℃ 外観	黒変	黒変	僅変色	僅黒変	変色無	変色無	変色無	変色無	変色無
170 腐食量 (ng/cm ²)	25.01	24.66	4.73	0.79	24.37	0	0	2.20	0
℃ 外観	黒変	黒変	黒変	黒変	黒変	変色無	変色無	黒変	変色無

【0027】（評価）比較例1，比較例5～6及び実施例2，7，13と実施例10～12の比較より、カルシウム及びマグネシウムの少なくとも一方と1-ヒドロキシエチリデン-1，1-ジホスホン酸とが共存することにより、過酷な試験においても腐食量が減少し防食性に優れることがわかり、ポリリン酸とカルシウム化合物又はマグネシウム化合物の共存による相乗効果が明らかである。

【0028】一方、実施例7と実施例13の比較より、カルシウム化合物とマグネシウム化合物を増量しても防食性が改善されることがわかるが、実施例13の場合はスケール状堆積物が形成される心配がある。つまり、ポリリン酸をカルシウム化合物又はマグネシウム化合物と共存させることにより、カルシウム化合物又はマグネシウ

ム化合物の量を少なくしても多い場合と同等の防食性が得られるので、スケール状堆積物の形成が防止され、エンジンの放熱性を長期間維持することができる。

【0029】

【発明の効果】すなわち本発明の冷却液組成物によれば、アルミニウム系金属の腐食を確実に抑制することができる。そしてカルシウム化合物の少量の添加により高い耐食性が得られるので、他の成分の添加量の規制が緩和され配合設計の自由度が高い。またカルシウム化合物とマグネシウム化合物を併用すれば、配合設計の自由度はさらに高くなる。したがって各種用途に応じた冷却液を容易に配合設計することができ、製品化までの工数が短縮されるとともに安価となる。

【0030】また本発明の冷却液組成物は、ポリリン酸

又はカルボン酸をカルシウム化合物及びマグネシウム化合物の少なくとも一方と共存させることにより、カルシウム化合物又はマグネシウム化合物の量を少なくしても多い場合と同等の防食性が得られる。したがって、カル*

*シウム化合物又はマグネシウム化合物の過度の添加によるスケール状堆積物の形成が抑制されるので、エンジンの放熱性を長期間高く維持することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年9月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも1種の防錆剤とを含み、さらにカルシウム化合物を金属元素濃度として0.00005～0.02重量%含むことを特徴とする冷却液組成物。

【請求項2】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも1種の防錆剤とを含み、さらにカルシウム化合物とマグネシウム化合物をそれぞれ金属元素濃度として0.00005～0.02重量%含むことを特徴とする冷却液組成物。

【請求項3】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリ※

※ブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも1種の防錆剤と、金属元素濃度として0.00005～0.02重量%のカルシウム化合物と、ポリリン酸及びカルボン酸の少なくとも一方と、を含むことを特徴とする冷却液組成物。

【請求項4】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも1種の防錆剤と、金属元素濃度として0.00005～0.02重量%のカルシウム化合物と、金属元素濃度として0.00005～0.02重量%のマグネシウム化合物と、ポリリン酸及びカルボン酸の少なくとも一方と、を含むことを特徴とする冷却液組成物。

【請求項5】 アルコール類及びグリコール類から選ばれる融点降下剤と、リン酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、トリアゾール類、チアゾール類、セバチン酸及びオクチル酸から選ばれる少なくとも1種の防錆剤と、金属元素濃度として0.00005～0.02重量%のマグネシウム化合物と、ポリリン酸及びカルボン酸の少なくとも一方と、を含むことを特徴とする冷却液組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 寿記

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 田見 秀行

静岡県清水市吉川813番地 日本ケミカル工業株式会社内

(72)発明者 八重田 一人

静岡県清水市吉川813番地 日本ケミカル工業株式会社内